

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059777

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C23C 16/50  
 H01L 21/205  
 H01L 21/3065  
 H05H 1/30  
 H05H 1/42  
 H05H 1/46  
 // C08J 7/00

(21)Application number : 08-154220

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1996

(72)Inventor : YUASA MOTOKAZU  
 KAWAI SHIGEMASA  
 YARA TAKUYA

(30)Priority

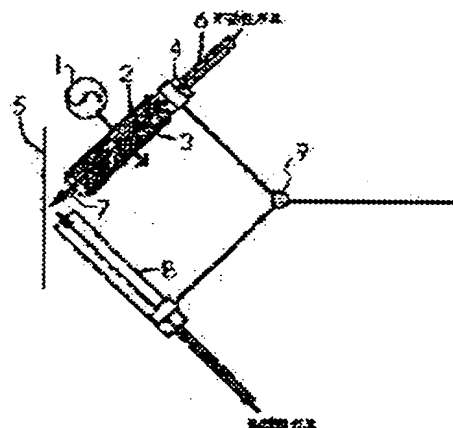
Priority number : 07150188    Priority date : 16.06.1995    Priority country : JP

## (54) DISCHARGE PLASMA TREATMENT AND DISCHARGE PLASMA TREATING DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To simply conduct desired treatment at the atmospheric pressure with a small amt. of a processing gas by supplying the processing gas to the part to be treated and projecting the discharge plasma produced in an inert gas toward the part to be treated.

**SOLUTION:** An inert gas such as Ar and N<sub>2</sub> is circulated through a solid dielectric vessel 4 provided with a discharge plasma projecting port 7 from a gas inlet 6. A pulse voltage is impressed from a power source 1 between one side electrode 2 furnished outside the vessel 4 and the other side electrode 3 coupled with the electrode 2 to produce plasma. Meanwhile, a processing gas is supplied to the part to be treated of a body 5 to be treated by a processing gas supplying machine 8, and the plasma is projected toward the part of the body 5 to be treated from the port 7 while intersecting the supply direction of the processing gas. Further, if necessary, the vessel 4 and the machine 8 are made movable through a movable jig 9 while keeping an almost constant relative position. The body 5 is preferably moved close to the part 7 with a moving device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59777

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C	16/50
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L	21/205
	21/3065		H 0 5 H	1/30
H 0 5 H	1/30			1/42
	1/42			1/46
				A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-154220

(22) 出願日 平成8年(1996)6月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-150188

(32) 優先日 平7(1995)6月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 河合 重征

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 屋良 卓也

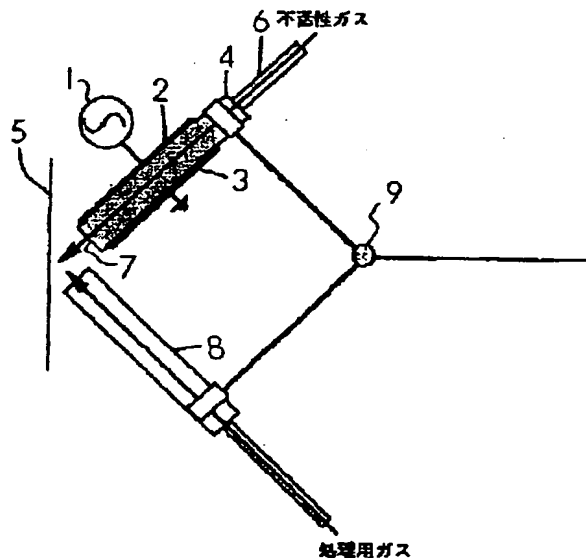
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理方法及び放電プラズマ処理装置

(57) 【要約】

【課題】 少量の処理ガスで所望の処理が可能であり、かつ、簡便な放電プラズマ処理装置及び放電プラズマ処理方法を提供する。

【解決手段】 被処理部に処理ガスを供給しながら、不活性気体中で発生させた放電プラズマを当該被処理部に向けて突出させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 被処理部に処理ガスを供給しながら、不活性気体中で発生させた放電プラズマを当該被処理部に向けて突出させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。

【請求項 2】 一の電極及び放電プラズマ突出口を備えた固体誘電体容器内に不活性ガスを流通させた状態で、当該一の電極と対をなす他の電極の間に電圧を印加することにより放電プラズマを発生させ、放電プラズマの突出方向と交差する方向から、当該被処理部に向けて処理ガスを供給することを特徴とする請求項 1 に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項 3】 パルス化された電圧を印加することにより放電プラズマを発生させることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 4】 不活性ガスがアルゴン及び／又は窒素である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のプラズマ処理方法。

【請求項 5】 一の電極が外面に配設され、かつ、放電プラズマ突出口を備えた固体誘電体容器、当該一の電極と対をなす他の電極、及び、処理ガス供給機からなる放電プラズマ処理装置であって、前記固体誘電体容器に不活性ガスを流通させた状態で当該対をなす電極の間に電圧を印加することにより放電プラズマを発生させるものであり、かつ、当該放電プラズマの突出方向と、処理ガス供給機の処理ガス突出方向が交差するように配置されてなることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項 6】 固体誘電体容器と処理ガス供給機とが可動治具に連結されており、当該固体誘電体容器と当該処理ガス供給機とが、略一定の相対位置を保ちながら移動可能になされている請求項 5 に記載のプラズマ処理装置。

【請求項 7】 被処理体移動装置によって、被処理体が放電プラズマの突出口近傍を移動して放電プラズマに曝されるようになされている請求項 5 に記載のプラズマ処理装置。

【請求項 8】 対をなす電極の間に印加される電圧がパルス化されたものであることを特徴とする、請求項 5 から 7 のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、放電プラズマ処理方法及び放電プラズマ処理装置に関する。

**【0002】**

【従来の技術】表面処理は、被処理体表面に、官能基層、ラジカル層等を形成して表面エネルギーを制御し、親水性、撥水性等を付与するものである。このような処理により、被処理体の濡れ性、接着性等を改質することが可能となり、また、電気特性、光学特性等に優れた機能を有する皮膜を被処理体表面に形成することも可能となる。このような表面処理の方法として、放電プラズマ

を利用し、被処理体表面にラジカル層を形成する方法が知られている。

【0003】プラスチック等の固体の表面処理方法としては、0.01～100 Torr の圧力でグロー放電プラズマを発生させる方法が知られている。この方法においては、圧力が 100 Torr を超えると、放電が局所的になりアーク放電に移行し、耐熱性の乏しいプラスチック基板への適用が困難になるので、上記の通り 0.01～100 Torr の低圧での処理を行う必要がある。

【0004】このようなプラズマ処理方法は、産業的にも広く応用されているが、低圧での処理が必要とされるので、真空チャンバー、真空排気装置等が設置されなければならない、プラズマ処理装置は高価なものとなり、また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、プラズマ処理装置は、更に高価なものとなる。また、吸水性の高いプラスチック基板の処理を行う場合には、真空引きに長時間を要するので、処理品がコスト高になる等の問題も有している。

【0005】特開平 1-306569 号公報には、細線型電極を用いた薄膜形成方法が開示されている。この薄膜形成方法は、ヘリウム等の不活性ガスと含ふ素ガスとモノマーガスとを混合し、複数の開孔を有する多孔管から基板近傍のグロー放電プラズマ域に供給することにより、基板上に薄膜を形成するものである。

【0006】この薄膜製造方法は、大気圧でグロー放電プラズマを発生させるので、装置や設備の低コスト化が可能であり、大面積基板の処理も可能となる。しかし、この装置においては、被処理体の大きさや形状が制約され、被処理体の任意の位置を処理することが困難である。また、装置に一層の簡略化が可能である。

【0007】特開平 5-275193 号公報には、固体誘電体が配設された電極間に、希ガスと処理ガスとからなる混合ガスを一方向への流れ状態に保持し放電プラズマを発生させるプラズマ処理装置が開示されている。しかし、この装置においては、流通させる処理ガスに無駄が多だけでなく、処理に不必要なプラズマも同時に形成され、所望の改質効果を十分に得ることはできない。また、選択的に処理区画、非処理区画を設定することが難しい。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、大気圧下、少量の処理ガスで所望の処理が可能であり、かつ、簡便な放電プラズマ処理装置及び放電プラズマ処理方法を提供する。

**【0009】**

【課題を解決するための手段】本発明の放電プラズマ処理方法は、被処理部に処理ガスを供給しながら、不活性気体中で発生させた放電プラズマを当該被処理部に向けて突出させることを特徴とする。

【0010】上記放電プラズマを不活性気体中で発生させる方法としては、特に限定されるものではないが、一の電極及び放電プラズマ突出口を備えた固体誘電体容器内に不活性ガスを流通させた状態で、当該一の電極と対をなす他の電極の間に電圧を印加することにより放電プラズマを発生させ、放電プラズマの突出方向と交差する方向から、当該被処理部に向けて処理ガスを供給する方法によるのが、装置上最も有利である。

【0011】上記被処理部に処理ガスを供給する方法としては、特に限定されず、公知のガス供給機により行うことが出来る。被処理部の近傍に処理ガス供給口を設け、放電プラズマの突出方向と交差する方向から当該被処理部に向けて処理ガスを供給することにより、少量の処理ガスで効率よく処理を行うことが出来る。

【0012】以下、本発明の放電プラズマ処理方法を、図1の装置を参照して説明する。図1の装置は、一の電極が外面に配設され、かつ、放電プラズマ突出口を備えた固体誘電体容器、当該一の電極と対をなす他の電極、及び、処理ガス供給機からなる放電プラズマ処理装置であって、前記固体誘電体容器に不活性ガスを流通させた状態で当該対をなす電極の間に電圧を印加することにより放電プラズマを発生させるものであり、かつ、当該放電プラズマの突出方向と、処理ガス供給機の処理ガス突出方向が交差するように配置されてなる。

【0013】図中、1は、電源を表す。2は、上記固体誘電体容器の外面に配設された一の電極を表す。3は、他の電極を表す。4は、固体誘電体容器を表す。5は、被処理体を表す。6は、不活性ガス導入口を表す。7は、放電プラズマの突出口を表す。8は、処理ガス供給機を表す。9は、可動治具を表す。

【0014】上記電源1としては、kHz台の周波数の電圧を印加することができるものが好ましく、より好ましくは、1～30kHzの低い周波数の電圧を印加することができるものである。

【0015】大気圧下で安定した放電プラズマを発生させるためには、パルス化された電圧を印加することが有効である。図2にパルス電圧波形の例を示す。波形

(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図2には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。図3に、このようなパルス電圧を印加する際の電源のブロック図を示す。

【0016】本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。好ましくは、立ち上がり時間が100μs以下である。

【0017】さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。この

ような変調は高速連続表面を行う上で有効である。また、パルス周波数が高く、パルス幅は短い方が高速連続表面に適している。

【0018】本発明においては、上記一の電極2と上記他の電極3との間に電圧を印加して放電プラズマを発生させる。印加電圧の大きさは、上記一の電極2の形状、上記他の電極3の形状、上記一の電極2と上記他の電極3との間の距離等により適宜決められるが、好ましくは、電界強度0.1～40kV/cmである。電界強度が0.1kV/cm未満であると、放電プラズマが発生し難くなり、40kV/cmを超えると、上記固体誘電体容器4が絶縁破壊を起こし、アーク放電に移行する挙動が現れる。上記電圧の印加において、直流を重畳してもよい。直流電圧の大きさ、極性はパルス電圧、処理用ガスの種類によって適宜決定される。

【0019】上記一の電極2、上記他の電極3の形状としては特に限定されず、図示の平板型形状の他に、円筒型、球対型等の曲面型形状等が挙げられる。上記一の電極2、上記他の電極3は、例えば、ステンレス、真鍮等の多成分系の金属からなるものであってもよく、銅、アルミニウム等の純金属からなるものであってもよい。

【0020】上記一の電極2と上記他の電極3との間の距離は、上記固体誘電体容器4の肉厚、材質、印加電圧の大きさ等により適宜決定されるが、好ましくは、0～30mmである。30mmを超えると、高電圧が必要になり、放電プラズマがアーク放電に移行しやすくなり、処理の均一性が損なわれる。

【0021】上記一の電極2は、上記固体誘電体容器4の外面に配設されるものである。上記一の電極2が配設される上記固体誘電体容器4の面の肉厚としては、0.03～30mmが好ましい。0.03mm未満であると、高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じる。

【0022】図4、図5は、上記他の電極3の配設の例を示す図である。例えば、上記他の電極3を、上記一の電極2に対向して配設してもよく、上記他の電極3を、被処理体5裏面に配設してもよい。

【0023】上記固体誘電体容器4は、該固体誘電体容器4内で発生する放電プラズマの突出口7を備えてなる。上記放電プラズマの突出口7の形状としては特に限定されず、例えば、スリット状のもの、多数の孔からなるもの、上記固体誘電体容器が形成する突端状のもの等が挙げられる。

【0024】上記固体誘電体容器4の形状としては特に限定されず、例えば、方形、円筒状等が挙げられる。上記固体誘電体容器4に使用される固体誘電体としては特に限定されず、例えば、ポリフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリエチレン等のプラスチック；二酸化けい素、バイレックスガラス、酸化アルミニウム、二酸化チタン等のガラス、セ

ラミックス等が挙げられる。これらは、例えば、シート、フィルム等で成形されたものであってもよい。

【0025】上記不活性ガスは、上記不活性ガス導入口6から上記固体誘電体容器4に導入される。上記不活性ガスを流通させた状態で上記一の電極2と上記他の電極3との間に電圧が印加されて放電プラズマが発生し、発生した放電プラズマは、上記放電プラズマの突出口7から突出される。

【0026】上記不活性ガスの導入流量は、上記放電プラズマの突出口7の断面積、上記被処理体5と上記放電プラズマの突出口7との間の距離等により適宜決定することができる。例えば、上記不活性ガスの導入流量を増加させる場合、それに比例して上記放電プラズマの突出流量が大きくなり、放電プラズマの到達距離が長くなるので、上記被処理体5と上記放電プラズマの突出口7との間の距離を長くすることができる。図中に示していないが、上記不活性ガスは、一般のガス流量制御器を介して上記固体誘電体容器4内に供給される。

【0027】図1に示される処理ガス供給機8は、上記放電プラズマ突出方向と処理ガスの突出方向が交差するように、処理ガスの突出口が配置されてなる。上記処理ガス供給機8の構造としては特に限定されず、例えば、上記固体誘電体容器4が有する構造と同様のものが挙げられる。

【0028】少量の処理ガスで効率よく処理を行うためには、上記放電プラズマ突出方向と処理ガスの突出方向が交差する領域が処理ガスの突出口近傍にあるようになされており、当該交差する領域に被処理体5を位置させることが好ましい。さらに、放電プラズマの突出口7も、上記交差する領域の近傍であることが好ましい。

【0029】上記処理ガスの流量は、上記処理ガスの流速、処理ガス供給機8と上記被処理体5との間の距離等により適宜決定すればよい。上記処理ガス供給機8の処理ガス突出口と上記被処理体5との間の距離が長い場合には、上記処理ガスの流量を増加して流速を大きくする必要がある。

【0030】本発明においては、上記固体誘電体容器4と上記処理ガス供給機8とが可動治具9に連結されており、上記固体誘電体容器4と上記処理ガス供給機8とは、相対位置を略保ちながら移動可能にされているものであることが好ましい。

【0031】本発明においては、更に、被処理体5が上記放電プラズマの突出口近傍を移動して上記放電プラズマに曝されるように被処理体移動装置が設けられていることが好ましい。

【0032】上記被処理体5と上記放電プラズマの突出口7との間の距離は、上記放電プラズマの突出口7から突出される放電プラズマの流速により適宜決められるが、空気と接触する確率が高くなり、大流速が必要となるので、好ましくは0.01～10cmである。より好

ましくは、0.1～3cmである。

【0033】上記固体誘電体容器4は、例えば、形状品、フィルム状の被処理体を、連続的又は部分的に処理することができるので、上記可動治具9により、被処理体5と上記放電プラズマの突出口7との間の距離を一定に保ちながら連続的に移動することができるものが好ましい。

【0034】図6は、本発明のプラズマ処理装置により、形状品を連続的に処理する例を示す図である。9は、可動治具を表す。上記可動治具9は、被処理体5の形状を記憶したコンピューターにより、上記被処理体5と放電プラズマの突出口7とを常に一定の距離を保ちながらXYZ方向に走査する。

【0035】図7は、本発明のプラズマ処理装置により、シート、フィルム状の被処理体を連続的に処理する例を示す図である。上記可動治具9は、被処理体5の形状を記憶したコンピューターにより、上記被処理体5と放電プラズマの突出口7とを常に一定の距離を保ちながらXY方向に走査する。

【0036】図8は、本発明のプラズマ処理装置により、フィルム状の被処理体を、連続的又は部分的に処理する例を示す図である。10は、可動治具を表す。可動治具9は、上記被処理体5と放電プラズマの突出口7とを常に一定の距離を保ち、可動治具10は、上記放電プラズマの突出口7と他の電極3とを常に一定の距離に保つ。上記被処理体5は、常用のロールによるフィルム状物走行一式に連結されているので、放電プラズマの突出口7に対して一定の距離を保ちながら連続的に移動することができる。

【0037】上述の図1は、被処理体の片面を処理するためのプラズマ処理装置であるが、被処理体の両面を処理する場合には、被処理体の他方の面にも同様のプラズマ処理装置を配すればよい。

【0038】本発明において使用する不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。ヘリウムは準安定状態の寿命が長いので、上記処理用ガスを励起するのに有利である。

【0039】一方、工業生産プロセスにおいてはヘリウムより安価なアルゴン、窒素等を用いる方が好ましい。そこで、上述したように、パルス化された電界を印加する方法で処理を行うと良い。パルス化された電界によれば、アルゴン、窒素等の雰囲気下においても、ヘリウムを用いた場合と同等以上の高いレベルで安定した処理を実現できる。

【0040】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、上記パルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素雰囲気中における安定した処理

が可能であり、工業上大きな優位性を有する。

【0041】本発明の表面処理においては、上記放電プラズマ発生空間に供給する処理用ガスの選択により任意の処理が可能である。

【0042】上記処理用ガスとしてフッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることが出来る。

【0043】上記フッ素元素含有化合物としては、4フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)、6フッ化炭素(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)、6フッ化プロピレン(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、8フッ化シクロブタン(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)等のフッ素-炭素化合物、1塩化3フッ化炭素(CClF<sub>3</sub>)等のハロゲン-炭素化合物、6フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)等のフッ素-硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0044】また、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることが出来る。

【0045】上記酸素元素含有化合物としては、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタナール、エタナール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。さらに、上記酸素元素含有化合物と、メタン、エタン等の炭化水素化合物のガスを混合して用いてもよい。また、上記酸素元素含有化合物に50体積%以下でフッ素元素含有化合物を添加することにより親水化が促進される。フッ素元素含有化合物としては上記例示と同様のものを用いればよい。

【0046】上記窒素元素含有化合物としては、窒素、アンモニア等が挙げられる。上記窒素元素含有化合物と水素を混合して用いてもよい。

【0047】上記硫黄元素含有化合物としては、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。また、硫酸を気化させて用いることも出来る。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることも出来る。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜

を堆積が可能である。

【0049】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリールアルコール、アリールアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。

【0050】上記親水性モノマーは一般に固体であるので、溶媒に溶解させたものを減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0051】さらに、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコール等の処理用ガスを用いて、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることが出来る。

【0052】本発明のプラズマ表面処理方法を行う圧力条件としては特に限定されず、大気圧近傍の圧力下における処理が可能である。上記大気圧近傍の圧力下とは、100~800 Torrの圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる700~780 Torrの範囲が好ましい。

【0053】本発明の放電プラズマ処理方法に要する時間は、印加電圧の大きさ、上記被処理体の材質、処理ガスの種類、流量等により適宜決定されるが、例えば、上記処理ガスとしてフッ化炭素ガスを使用してプラスチック表面を撥水処理する場合、印加電圧の電界強度が0.1~40 kV/cmであれば、約1秒で撥水化することができ、更に時間をかけて処理を行っても効果の著しい向上を得ることはできない。

【0054】本発明のプラズマ処理方法が適用される被処理体としては特に限定されず、例えば、プラスチック、金属、紙、木材、不織布、ガラス、セラミック、建築材料等が挙げられる。これらはシート状でもよく、成形品でもよい。

【0055】上記プラスチックとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。これらがフィルム状である場合、これらが延伸されたものであってもよい。

【0056】上記金属としては特に限定されず、例えば、ステンレス系鋼、炭素鋼、超鋼等の汎用合金；アルミニウム、銅、ニッケル等の単成分からなる金属等が挙げられる。

【0057】上記被処理体の厚み、形状は、用途に応じて適宜決定することができる。例えば、上記一の電極2と上記他の電極3とが、上述の図3に示す電極配置である場合、放電プラズマが均一に発生しやすいので、上記被処理体の厚みとしては、0.03～30mmが好ましい。上記被処理体は、公知の処理を施し、表面洗浄、表面活性化等がなされていてもよい。

【0058】上記被処理体は、必要に応じて加熱されていてもよく、冷却されていてもよい。上記被処理体の表面に撥水性、親水性等を付与する場合には、室温条件下で充分である。

【0059】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0060】実施例1

図1に示した放電プラズマ処理装置において、110(W)×5(D)×50(H)の筒状体形状を有する固体誘電体容器4は、2mm肉厚のポリメタクリレート製でガス導入口6、横100mm×縦1mmのスリット状の放電プラズマの突出口7が設けられている。また、放電プラズマの突出口7近傍に100×30×1mmの銅製の電極が対向して配設されている。

【0061】処理ガス供給機8は、上記固体誘電体容器4と同様の構造（電極は配設されていない）である。固体誘電体容器4、処理ガス供給機8は、被処理体5に対し、図7に示した位置関係で配置されている。

【0062】厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーT50）被処理体5に以下の条件で処理を行った。

不活性ガス：ヘリウム、流量5SLM

処理ガス：6フッ化プロピレン、流量10SCCM

印加電圧：15kHz、4kV

処理時間：10秒

【0063】本実施例の場合、不活性ガスの放電プラズマの突出口7の断面積が100mm<sup>2</sup>であり、流量5SLMのガス供給で流速は約830mm/secであった。処理後の被処理体表面の静的接触角を2μLの水滴を液滴し、半自動接触角計（協和界面科学社製、CA-X150）で測定した。その結果、放電プラズマが接触した横110mm×縦5mmの長方形領域で接触角90～105度（処理前の被処理体の接触角72度）を示し、撥水化されていることがわかった。

【0064】実施例2

処理ガスとして、25%4フッ化炭素+75%酸素混合ガスを流量20SCCMで用いたこと以外は、実施例1と同様にして表面処理を行った。処理後の被処理体表面の静的接触角を測定した。その結果、放電プラズマが接触した横110mm×縦5mmの長方形領域で接触角30～55度（処理前の被処理体の接触角72度）を示

し、親水化されていることがわかった。

【0065】実施例3

図7に示した固体誘電体容器4と処理ガス供給機8と被処理体5との関係が保持できるようコンピューター制御された可動治具9に連結された実施例1のプラズマ処理装置を、内径φ200外径φ210×100mmの塩化ビニル製の円筒状容器被処理体5の内側に、被処理体5の円周に沿った方向に配し、プラズマ処理装置を回転させて実施例2の条件で処理を行った。

【0066】被処理体5の内側及び外側に蒸留水をかけると、目視ではあるが明らかに水の広がり内側と外側とでは異なり、内側前面が親水化されていることが明白であった。円筒容器被処理体5と同一の平板で実施例2と同様にして処理を行い接触角を評価した結果、被処理体5は81度、処理後は40～50度で親水化されていることがわかった。

【0067】実施例4

厚み50μmフィルム幅100mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーT50）被処理体5を、5m/分の速度で連続的に走行可能な巻き出しロール、巻き取りロールを具した常用のフィルム走行設備一式を実施例1のプラズマ処理装置に対しTD方向に配置し、図9に示した固体誘電体容器4と処理ガス供給機8と被処理体5との関係を保持しつつ、実施例1と同様な条件で10分間処理を行った。

【0068】フィルム長10mごとに幅方向1cm間隔で接触角を測定した。図10に示した結果から明らかに、均一に撥水処理されていることがわかった。

【0069】実施例5

処理条件を以下のように代え、パルス化された電圧を印加することにより放電プラズマを発生させたこと以外は、実施例1と同様にして表面処理を行った。

不活性ガス：アルゴン、流量5SLM

処理ガス：6フッ化プロピレン、流量10SCCM

印加電圧：図2中の波形(a)によるパルス電圧  
波高値6.2kV、周波数6.3kHz、パルス幅180μm

処理時間：10秒

【0070】処理後の被処理体表面の静的接触角を測定した結果、放電プラズマが接触した横110mm×縦5mmの長方形領域で接触角100～115度（処理前の被処理体の接触角72度）を示し、撥水化されていることがわかった。

【0071】実施例6

処理条件を以下のように代え、パルス化された電圧を印加することにより放電プラズマを発生させたこと以外は、実施例2と同様にして表面処理を行った。

不活性ガス：窒素ガス、流量5SLM

処理ガス：25%4フッ化炭素+75%酸素混合ガス、流量20SCCM

印加電圧：図 2 中の波形 (d) によるパルス電圧  
波高値 8.9 kV、周波数 1.2 kHz、パルス幅 60  $\mu$ m

処理時間：10 秒

【0072】処理後の被処理体表面の静的接触角を測定した結果、放電プラズマが接触した横 110 mm × 縦 5 mm の長方形領域で接触角 15 ~ 40 度（処理前の被処理体の接触角 7.2 度）を示し、親水化されていることがわかった。

【0073】

【発明の効果】本発明のプラズマ処理方法は上述の構成よりなるので、大気圧下、例えば、シート状物、成形体等の連続的な処理、部分的な処理等を少量の処理ガスを用いて均一に行うことができ、また、処理工程が容易にインライン化できるので、シート状物表面や成形体表面の接着性、印刷性を容易に改質することができ、防汚性、導電性を付与して高機能化することも可能である。さらに、パルス化された電界を印加して放電プラズマを発生させる方法によれば、高度なレベルで安定した処理を行うことが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の放電プラズマ処理装置の一例の断面図

【図 2】 パルス化された電界の例を示す電圧波形図

【図 3】 パルス化された電界を発生させる電源のブロック図

【図 4】 本発明の放電プラズマ処理装置の他の電極の

配設の一例を示す図

【図 5】 本発明の放電プラズマ処理装置の他の電極の配設の一例を示す図

【図 6】 本発明の放電プラズマ処理装置により、形状品を連続的に処理する例を示す図

【図 7】 本発明の放電プラズマ処理装置により、シート、フィルム状の被処理体を連続的に処理する例を示す図

【図 8】 本発明の放電プラズマ処理装置により、フィルム状の被処理体を、連続的又は部分的に表面処理する例を示す図

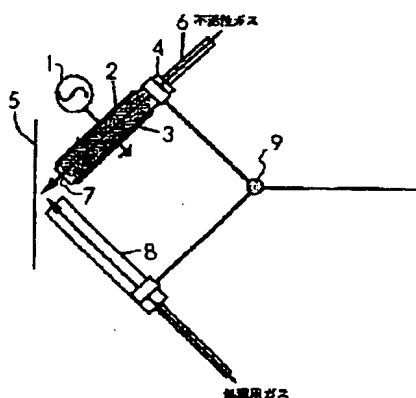
【図 9】 実施例での固体誘電体容器、処理ガス供給機及び被処理体の配置を示す図

【図 10】 実施例での表面処理された被処理体の接触角を示す図縦軸は接触角を表し、横軸はフィルム幅方向の位置を表す。

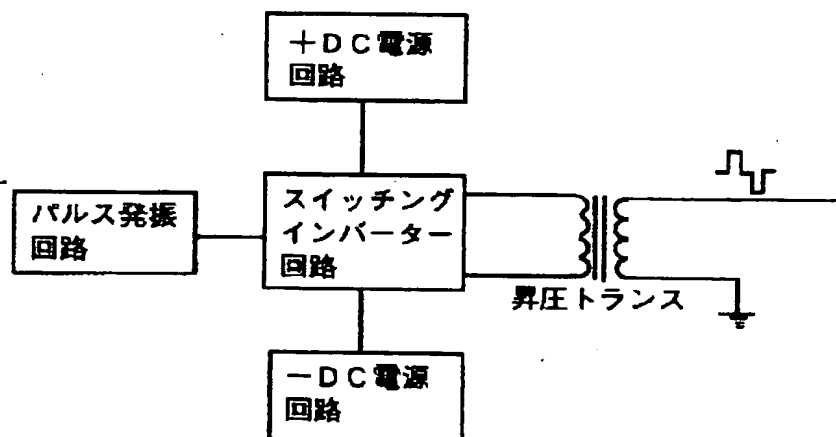
【符号の説明】

- 1 電源
- 2 一の電極
- 3 他の電極
- 4 固体誘電体容器
- 5 被処理体
- 6 ガス導入口
- 7 放電プラズマの突出口
- 8 処理ガス供給機
- 9 可動治具
- 10 可動治具

【図 1】

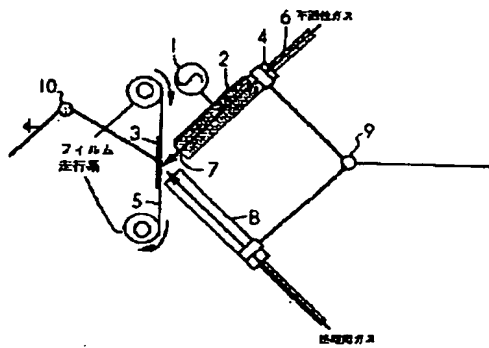


【図 3】

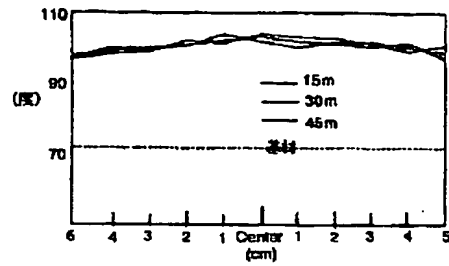




【図 8】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6  
H 0 5 H 1/46  
// C 0 8 J 7/00

識別記号 庁内整理番号  
3 0 6

F I  
C 0 8 J 7/00  
H 0 1, L 21/302

技術表示箇所

3 0 6

B

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**